

OPCIÓN A

CUESTIÓN 3.- a) ¿Cuál es el pH de 100 mL de una disolución acuosa de NaOH 0,01 M?
b) Si se añade agua a la disolución anterior hasta un volumen de un litro, ¿cuál será su pH?

Solución:

a) El pH es el menos logaritmo de la concentración de iones hidronios, H_3O^+ , y el pOH es el menos logaritmo de la concentración de iones hidroxilos, OH^- . Sus expresiones son: $\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+]$; $\text{pOH} = -\log [\text{OH}^-]$, y ambas se encuentran relacionadas por la expresión: $\text{pH} + \text{pOH} = 14$. También se cumple que la relación entre los iones hidronios e hidroxilos es: $[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 10^{-14}$.

En cualquier disolución acuosa su concentración es la misma para cualquier volumen de ella que se tome, y como en el caso propuesto es una base muy fuerte que se encuentra totalmente ionizada, la concentración de iones OH^- es también 0,01 M, por lo que el pOH de la disolución es:

$\text{pOH} = -\log [\text{OH}^-] = -\log 0,01 = 2$, y el pH: $\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 2 = 12$.

También se puede determinar $[\text{H}_3\text{O}^+]$ y de ella directamente el pH.

b) Al diluir hasta 1 L la disolución anterior, disminuye su concentración, aumenta el pOH y disminuye el pH.

Para determinar la nueva concentración de la disolución hay que calcular los moles de base contenidos en los 100 mL de disolución, y luego, aplicando la definición de molaridad, se calcula su concentración. Los moles de NaOH contenidos en los 100 mL de disolución son:

$n = M \cdot V = 0,01 \text{ moles} \cdot 0,1 \text{ L} = 10^{-3} \text{ moles}$, que al estar disueltos en 1 L de disolución adquiere la

concentración: $M = \frac{\text{moles}}{\text{Volumen}} = \frac{10^{-3} \text{ moles}}{1 \text{ L}} = 10^{-3} \text{ M}$.

El pOH de la nueva disolución es: $\text{pOH} = -\log [\text{OH}^-] = -\log 10^{-3} = 3$, y su pH vale ahora: $\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 3 = 11$.

Resultado: a) pH = 12; b) pH = 11.

CUESTIÓN 4.- Para un mol de agua, justifica la veracidad o falsedad de las siguientes afirmaciones:

a) En condiciones normales de presión y temperatura, ocupa un volumen de 22,4 L.

b) Contiene $6,02 \cdot 10^{23}$ moléculas de agua.

c) El número de átomos de oxígeno es doble que el de hidrógeno.

Solución:

a) Falsa. En condiciones normales de presión y temperatura el agua se encuentra en estado líquido, y el volumen que ocupa nunca puede ser 22,4 L, pues este volumen sólo se refiere al estado gaseoso.

b) Verdadera. Un mol de cualquier sustancia y en cualquier estado siempre contiene el número de Abogado de unidades, $6,023 \cdot 10^{23}$, en este caso de moléculas de agua.

c) Falsa. La molécula de agua, H_2O , posee dos átomos de hidrógeno por uno de oxígeno, cumpliéndose que en 1 mol de moléculas de agua, el número de átomos de hidrógenos es doble que el de oxígenos y no al revés.

PROBLEMA 1.- La siguiente reacción tiene lugar en medio ácido:



a) Ajústala por el método del ión-electrón.

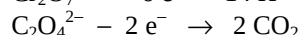
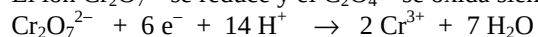
b) Calcula el volumen de CO_2 , medido a 700 mm Hg y 30 °C, que se obtendrá cuando reaccionan 25,8 mL de una disolución de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 0,02 M con exceso de ión $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$.

DATOS: $R = 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

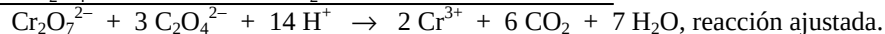
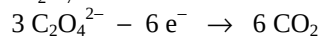
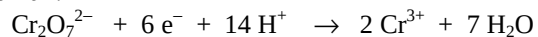
Solución:

$$T = 273 + 30 = 303 \text{ K}; P = 700 \text{ mm Hg} \cdot \frac{1 \text{ atm}}{760 \text{ mm Hg}} = 0,92 \text{ atm}.$$

El ión $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ se reduce y el $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ se oxida siendo sus semirreacciones:



Para eliminar los electrones que se intercambian se multiplica la semirreacción de oxidación por 3 y se suman:



b) La estequiometría de la reacción indica que por cada mol de $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ se producen 6 moles de CO_2 , necesiéndose conocer los moles de $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ contenidos en el volumen de disolución empleados, para calcular los moles de CO_2 que se desprenden y de ellos, utilizando la ecuación de estado de los gases ideales, el volumen que ocupan.

Los moles de $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ contenidos en los 25,8 mL de disolución 0,02 son:

$$n = M \cdot V = 0,02 \text{ moles } \cdot 25,8 \text{ L} = 0,516 \text{ moles, y los moles de } \text{CO}_2 \text{ que se desprenden:}$$

$$0,516 \text{ moles } \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} \cdot \frac{6 \text{ moles } \text{CO}_2}{1 \text{ mol } \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}} = 3,096 \text{ moles } \text{CO}_2, \text{ y el volumen que estos moles ocupa es:}$$

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T \Rightarrow V = \frac{n \cdot R \cdot T}{P} = \frac{3,096 \text{ moles} \cdot 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 303 \text{ K}}{0,92 \text{ atm}} = 83,61 \text{ L}.$$

Resultado: b) 83,61 L.

OPCIÓN B

CUESTIÓN 2.- Dadas las moléculas BF_3 y PF_3 :

- ¿Son polares los enlaces boro-flúor y fósforo-flúor? Razona la respuesta.
- Predí su geometría a partir de la teoría de Repulsión de Pares de Electrones de la Capa de Valencia.
- ¿Son polares esas moléculas? Justifica la respuesta.

Solución:

a) La diferencia de electronegatividad entre los elementos que componen cada una de las moléculas, boro-flúor y fósforo-flúor, hace que los enlaces que las forman estén polarizados.

b) En la molécula BF_3 , la configuración electrónica de la capa de valencia del boro, átomo central, es $2s^2 2p^1$, promocionando un electrón desde el orbital 2s al 2p para adquirir covalencia 3 (3 electrones desapareados $2s^1 2p^2$), mientras que el flúor, con configuración electrónica en su última capa de valencia $2s^2 2p^5$ presenta covalencia 1 (1 electrón desapareado).

Los tres pares de electrones enlazantes que rodean al átomo de boro, para conseguir que la repulsión entre ellos sea mínima, RPENV, se orientan en el espacio dirigiéndose hacia los vértices de un triángulo equilátero, siendo la geometría de la molécula plana triangular.

El átomo de fósforo tiene una configuración electrónica en su última capa $3s^2 3p^3$, presentando covalencia 3 (3 electrones desapareados). La existencia del par de electrones no compartidos hace que los pares de electrones enlazantes y el par de electrones libres, se orienten en el espacio dirigiéndose hacia los vértices de un tetraedro, para conseguir entre ellos la mínima repulsión, RPENV, situándose los 3 átomos de flúor en los vértices de la base, y el par de electrones no enlazante en el vértice superior, siendo la geometría de la molécula piramidal trigonal.

c) Debido a la diferencia de electronegatividad entre sus átomos, los enlaces en las moléculas BF_3 y PF_3 se encuentran polarizados, dependiendo la polaridad o no de la molécula de su geometría. Por ser la geometría de la molécula BF_3 plana triangular, el momento dipolar resultante de sus enlaces es cero, siendo la molécula apolar. Por el contrario, la geometría piramidal de la molécula PF_3 hace que el momento dipolar resultante de los enlaces sea mayor que cero, siendo la molécula polar.

CUESTIÓN 3.- La reacción: $A + 2 B \rightarrow 2 C + D$ es de primer orden con respecto de cada reactivo.

- Escribe la ecuación de velocidad.**
- Indica el orden total de reacción.**
- Indica las unidades de la constante de velocidad.**

Solución:

- La ecuación de velocidad es: $v = k \cdot [A] \cdot [B]$.
- El orden total de la reacción es la suma de los ordenes de cada uno de los reactivos, es decir, $1 + 1 = 2$.
- Despejando la constante de velocidad, k , sustituyendo las variables por sus unidades y operando se obtienen las unidades de k :
$$k = \frac{v}{[A] \cdot [B]} = \frac{\text{moles} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}}{\text{moles} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{moles} \cdot \text{L}^{-1}} = \text{L} \cdot \text{moles}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}.$$

PROBLEMA 2.- En un recipiente de 10 L de capacidad se introducen 2 moles del compuesto A y 1 mol del compuesto B. Se calienta a 300 °C y se establece el siguiente equilibrio:



Cuando se alcanza el equilibrio, el número de moles de B es igual al de C. Calcula:

- El número de moles de cada componente de la mezcla en equilibrio.**
- El valor de las constantes K_c y K_p a esa temperatura.**

DATOS: $R = 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

Solución:

- Llamando x a los moles de A que reaccionan, de B reaccionarán $3 \cdot x$ moles y se formarán $2 \cdot x$ moles de C.

En resumen, los moles de las distintas especies al inicio y en el equilibrio de la reacción son:

	A	+	3 B	$\rightleftharpoons$	2 C
Moles iniciales:	2		1		0
Moles en el equilibrio:	$2 - x$		$1 - 3 \cdot x$		$2 \cdot x$

Como el número de moles de B y C son los mismos en el equilibrio, se tiene: $1 - 3 \cdot x = 2 \cdot x$

y resolviendo la ecuación sale para x el valor: $1 = 5 \cdot x \Rightarrow x = \frac{1}{5} = 0,2$ moles.

En el equilibrio quedan, por tanto, $2 - 0,2 = 1,8$ moles de A; $1 - 3 \cdot 0,2 = 0,4$ moles de B y $2 \cdot 0,2 = 0,4$ moles de C.

- Al conocerse el volumen del recipiente en el que se encuentra la mezcla en equilibrio, es fácil determinar sus concentraciones, que son:

$$[A] = \frac{1,8 \text{ moles}}{10 \text{ L}} = 0,18 \text{ M}; \quad [B] = \frac{0,4 \text{ moles}}{10 \text{ L}} = 0,04 \text{ M}; \quad [C] = \frac{0,4 \text{ moles}}{10 \text{ L}} = 0,04 \text{ M}.$$

que sustituidas en la expresión de la constante de equilibrio K_c da el valor:

$$K_c = \frac{[C]^2}{[A] \cdot [B]^3} = \frac{0,04^2 \text{ M}^2}{0,18 \text{ M} \cdot 0,04^3 \text{ M}^3} = 138,9 \text{ M}^{-2}.$$

De la relación existente entre K_c y K_p se obtiene el valor de ésta:

$K_c = K_p \cdot (R \cdot T)^{-\Delta n} \Rightarrow K_p = K_c \cdot (R \cdot T)^{\Delta n}$, y como $\Delta n = 2 - (1 + 3) = -2$, resulta que el valor de K_p es:

$$K_p = \frac{K_c}{(R \cdot T)^2} = \frac{138,9 \text{ moles}^{-2} \cdot \text{L}^2}{(0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 573 \text{ K})^2} = 6,3 \cdot 10^{-2} \text{ atm}^{-2}.$$

Resultado: a) 1,8 moles A; 0,4 moles B; 0,4 moles C; b) $K_c = 138 \text{ moles}^{-2} \cdot \text{L}^2$; $K_p = 6,3 \cdot 10^{-2} \text{ atm}^{-2}$.